

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:  C07D 239/46, A01N 47/36		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/40021  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 30. Oktober 1997 (30.10.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/01814		D-51065 Köln (DE). DOLLINGER, Markus [DE/DE]; Burscheider Strasse 154b, D-51381 Leverkusen (DE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 11. April 1997 (11.04.97)		(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).	
(30) Prioritätsdaten: 196 16 362.5 24. April 1996 (24.04.96) DE		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, HU, JP, KR, KZ, LK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SK, TR, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).		Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.	
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RIEBEL, Hans-Jochem [DE/DE]; In der Beek 92, D-42113 Wuppertal (DE). DREWES, Mark, Wilhelm [DE/DE]; Goethestrasse 38, D-40764 Langenfeld (DE). FINDEISEN, Kurt [DE/DE]; Dünfelder Strasse 28, D-51375 Leverkusen (DE). GESING, Ernst, Rudolf, F. [DE/DE]; Trillser Graben 4, D-40699 Erkrath (DE). JANSEN, Johannes, Rudolf [DE/DE]; Knipprather Strasse 47, D-40789 Monheim (DE). KIRSTEN, Rolf [DE/DE]; Carl-Langhans-Strasse 27, D-40789 Monheim (DE). KLUTH, Joachim [DE/DE]; Vimeburgstrasse 69, D-40764 Langenfeld (DE). MÜLLER, Klaus-Helmut [AT/DE]; Solfstrasse 19, D-40593 Düsseldorf (DE). PHILIPP, Ulrich [DE/DE]; Andreas-Gryphius-Strasse 20,			
(54) Title: HERBICIDAL N-(2-ALKYL-PHENYL SULPHONYL)-N'-(4,6-DIMETHOXY-2-PYRIMIDINYL)-(THIO) UREAS			
(54) Bezeichnung: HERBIZIDE (THIO)HARNSTOFFE		N-(2-ALKYL-PHENYLSULFONYL)-N'-(4,6-DIMETHOXY-2-PYRIMIDINYL)-(THIO)HARNSTOFFE	
(57) Abstract			
<p>The invention relates to novel n-(2-alkyl-phenyl sulphonyl)-N'-(4,6-dimethoxy-2-pyrimidinyl)-(thio)ureas of formula (I) in which Q is oxygen or sulphur and R is ethyl, n-propyl or i-propyl. The invention also relates to salts of compounds of formula (I), a process for preparing said novel substances, and the use thereof as herbicides.</p>			
<p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Die Erfindung betrifft neue N-(2-Alkyl-phenylsulfonyl)-N'-(4,6-dimethoxy-2-pyrimidinyl)-(thio)harnstoffe der Formel (I), in welcher Q für Sauerstoff oder Schwefel steht und R für Ethyl, n-Propyl oder i-Propyl steht, sowie Salze von Verbindungen der Formel (I), ferner Verfahren zur Herstellung der neuen Stoffe und deren Verwendung als Herbizide.</p>			

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

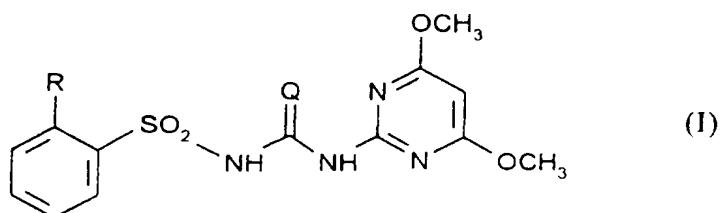
AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Leitland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SK	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

## HERBIZIDE N-(2-ALKYL-PHENYLSULFONYL)-N'-(4,6-DIMETHOXY-2-PYRIMIDINYL)-(THIO)-HARNSTOFFE

5 Die Erfindung betrifft neue N-(2-Alkyl-phenylsulfonyl)-N'-(4,6-dimethoxy-2-pyrimidinyl)-(thio)harnstoffe, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Herbizide.

10 Es ist bekannt, daß eine Reihe von N-(2-Alkyl-phenylsulfonyl)-N'-azinyl-(thio)-harnstoffen herbizide Eigenschaften aufweisen (vgl. US 4127405, US 4563211, EP 001514, EP 023140, EP 057546, EP 073562, EP 084020, EP 084224, EP 094260, EP 117014, EP 125864, EP 126711, EP 161905, EP 164269, EP 165653, DE 3105453, WO 93/17001). Diese Verbindungen haben jedoch keine besondere Bedeutung erlangt.

15 Es wurden nun neue N-(2-Alkyl-phenylsulfonyl)-N'-(4,6-dimethoxy-2-pyrimidinyl)-(thio)harnstoffe der Formel (I),



in welcher

Q für Sauerstoff oder Schwefel steht und

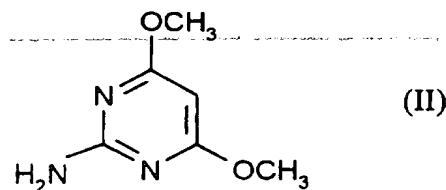
R für Ethyl, n-Propyl oder i-Propyl steht,

sowie Salze von Verbindungen der Formel (I) gefunden.

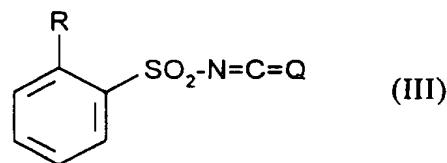
20 Man erhält die neuen Verbindungen der Formel (I), wenn man

(a) 2-Amino-4,6-dimethoxy-pyrimidin der Formel (II)

- 2 -



mit 2-Alkyl-phenylsulfonyl-iso(thio)cyanaten der allgemeinen Formel (III)



in welcher

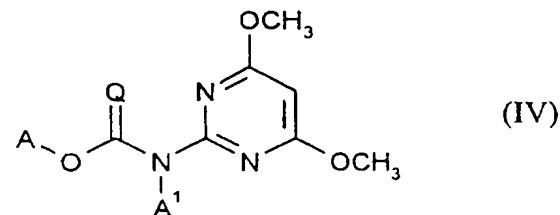
5      Q und R die oben angegebene Bedeutung haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

oder wenn man

(b)      substituierte Aminopyrimidine der allgemeinen Formel (IV)

10



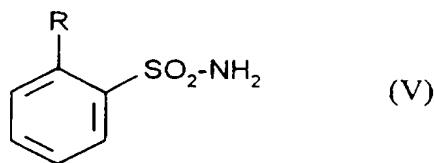
in welcher

Q die oben angegebene Bedeutung hat,

A für Alkyl, Aryl oder Arylalkyl steht und

A' für Wasserstoff oder die Gruppierung -C(Q)-O-A steht,

mit 2-Alkyl-benzolsulfonamiden der allgemeinen Formel (V)



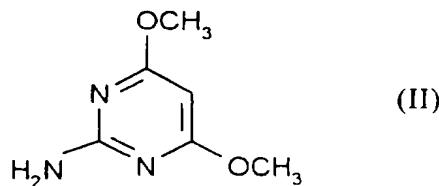
in welcher

R die oben angegebene Bedeutung hat,

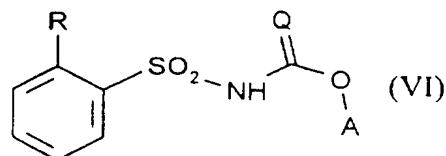
5 gegebenenfalls in Gegenwart von Reaktionshilfsmitteln und/oder Verdünnungsmitteln umsetzt,

oder wenn man

(c) 2-Amino-4,6-dimethoxy-pyrimidin der Formel (II)



10 mit substituierten 2-Alkyl-benzolsulfonamiden der allgemeinen Formel (VI)



in welcher

A, Q und R die oben angegebene Bedeutung haben,

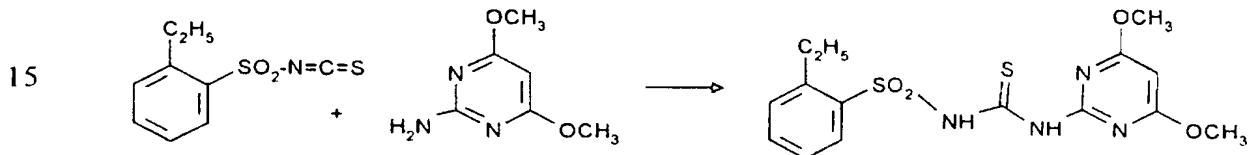
15 gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

und gegebenenfalls die nach den Verfahren (a), (b) und (c) erhaltenen Verbindungen der Formel (I) nach üblichen Methoden in Salze überführt.

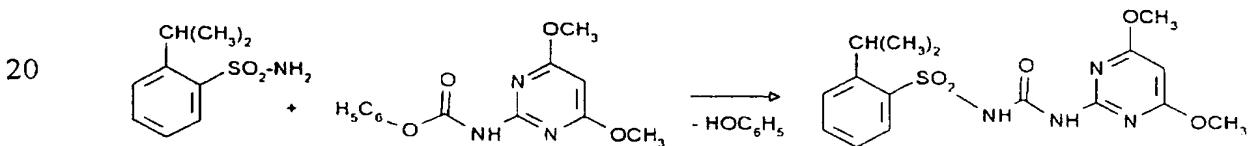
Die neuen N-(2-Alkyl-phenylsulfonyl)-N'-(4,6-dimethoxy-2-pyrimidinyl)-(thio)-harnstoffe der Formel (I) zeichnen sich durch starke und selektive herbizide Wirkung aus.

Gegenstand der Erfindung sind vorzugsweise auch Lithium-, Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calcium-, Ammonium-, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-ammonium-, Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)-ammonium-, Tri-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)-ammonium-, Tetra-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)-ammonium-, Tri-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)-sulfonium-, C<sub>5</sub>- oder C<sub>6</sub>-Cycloalkyl-ammonium- und Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alkyl)-benzyl-ammonium-Salze von Verbindungen der Formel (I).

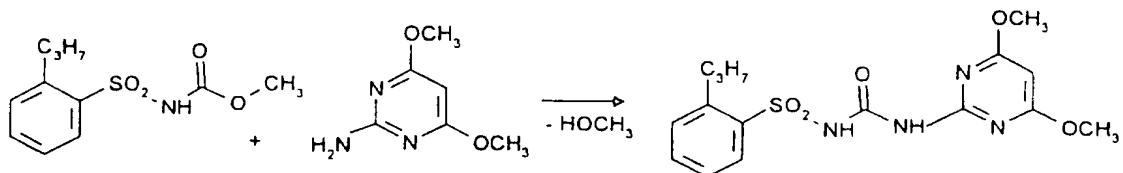
Verwendet man beispielsweise 2-Amino-4,6-dimethoxy-pyrimidin und 2-Ethyl-phenylsulfonyl-isothiocyanat als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf beim erfundungsgemäßen Verfahren (a) durch das folgende Formelschema skizziert werden:



Verwendet man beispielsweise 2-i-Propyl-benzolsulfonamid und 4,6-Dimethoxy-2-phenoxy carbonyl amino-pyrimidin als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf beim erfundungsgemäßen Verfahren (b) durch das folgende Formelschema skizziert werden:



Verwendet man beispielsweise N-Methoxycarbonyl-2-n-propyl-benzolsulfonamid und 2-Amino-4,6-dimethoxy-pyrimidin als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf beim erfundungsgemäßen Verfahren (c) durch das folgende Formelschema skizziert werden:



Das bei den erfindungsgemäßen Verfahren (a) und (c) als Ausgangsverbindung zu verwendende 2-Amino-4,6-dimethoxy-pyrimidin der Formel (II) ist aus der Literatur bekannt (vgl. J. Chem. Soc. 1946, 81; J. Am. Chem. Soc. 69 (1947), 5 3072).

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) weiter als Ausgangsstoffe zu verwendenden 2-Alkyl-phenylsulfonyl-iso(thio)cyanate der Formel (III) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. Chem. Ber. 124 (1991), 1997-2000).

10 Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (b) als Ausgangsstoffe zu verwendenden substituierten Aminopyrimidine sind durch die Formel (IV) allgemein definiert. In der Formel (IV) steht Q für Sauerstoff oder Schwefel, A für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Phenyl oder Benzyl, insbesondere für Methyl, Ethyl oder Phenyl, und A<sup>1</sup> für Wasserstoff oder die Gruppierung -C(Q)-O-A, wobei A vorzugsweise bzw. insbesondere die oben angegebene Bedeutung hat.

Die Ausgangsstoffe der Formel (IV) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. J. Heterocycl. Chem. 27 (1990), 807-810).

20 Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (b) weiter als Ausgangsstoffe zu verwendenden 2-Alkyl-benzolsulfonamide der Formel (V) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. Chem. Ber. 124 (1991), 1997-2000).

25 Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (c) als Ausgangsstoffe zu verwendenden substituierten 2-Alkylbenzolsulfonamide sind durch die Formel (VI) allgemein definiert. In der Formel (VI) haben Q und R die oben angegebene Bedeutung und A steht vorzugsweise für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Phenyl oder Benzyl, insbesondere für Methyl, Ethyl oder Phenyl.

Als Reaktionshilfsmittel für die Verfahren (a) bis (c) kommen im allgemeinen die üblichen anorganischen oder organischen Basen oder Säureakzeptoren in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetall- -acetate, -amide, -carbonate, -hydrogencarbonate, -hydride, -hydroxide oder -alkanolate, wie beispielweise Natrium-, Kalium- oder Calcium-acetat, Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Calcium-amid, Natrium-, Kalium- oder Calcium-carbonat, Natrium-, Kalium- oder Calcium-hydrogencarbonat, Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Calcium-hydrid, Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Calcium-hydroxid, Natrium- oder Kalium- -methanolat, -ethanolat, -n- oder -i-propanolat, -n-, -i-, -s- oder -t- butanolat; weiterhin auch basische organische Stickstoffverbindungen, wie beispielweise Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Tributylamin, Ethyl-di-isopropylamin, N,N-Dimethyl-cyclohexylamin, Ethyl-dicyclohexylamin, N,N-Dimethyl-anilin, N,N-Dimethyl-benzylamin, Pyridin, 2-Methyl-, 3-Methyl-, 4-Methyl-, 2,4-Dimethyl-, 2,6-Dimethyl-, 3,4-Dimethyl- und 3,5-Dimethyl-pyridin, 5-Ethyl-2-methyl-pyridin, 4-Dimethylamino-pyridin, N-Methyl-piperidin, 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]-octan (DABCO), 1,5-Diazabicyclo[4,3,0]-non-5-en (DBN), oder 1,8-Diazabicyclo[5,4,0]-undec-7-en (DBU).

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (a) bis (c) kommen vor allem inerte organische Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören insbesondere aliphatische, alicyclische oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielweise Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Petrolether, Hexan, Cyclohexan, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Dioxan, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldimethyl- oder -diethylether; Ketone, wie Aceton, Butanon oder Methyl-isobutyl-keton; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril oder Butyronitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methyl-formanilid, N-Methyl-pyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäure-triamid; Ester wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (a) bis (c) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 150°C, vorzugsweise zwischen 10°C und 120°C.

Die erfindungsgemäßen Verfahren (a) bis (c) werden im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, die erfindungsgemäßen

Verfahren unter erhöhtem oder verminderem Druck - im allgemeinen zwischen 0,1 bar und 10 bar - durchzuführen.

5 Zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (a) bis (c) werden die Ausgangsstoffe im allgemeinen in angenähert äquimolaren Mengen eingesetzt. Es ist jedoch auch möglich, eine der Komponenten in einem größeren Überschuß zu verwenden. Die Umsetzung wird im allgemeinen in einem geeigneten Verdünnungsmittel in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels durchgeführt und das Reaktionsgemisch wird im allgemeinen mehrere Stunden bei der erforderlichen Temperatur gerührt. Die Aufarbeitung wird nach üblichen Methoden durchgeführt (vgl. die Herstellungsbeispiele).

10 Aus den erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können gegebenenfalls Salze hergestellt werden. Man erhält solche Salze in einfacher Weise nach üblichen Salzbildungsmethoden, beispielsweise durch Lösen oder Dispergieren einer Verbindung der Formel (I) in einem geeigneten Lösungsmittel, wie z.B. Methylenchlorid, Aceton, tert.-Butyl-methylether oder Toluol, und Zugabe einer geeigneten Base. Die Salze können dann - gegebenenfalls nach längerem Rühren - durch Einengen oder Absaugen isoliert werden.

15 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als Defoliants, Desiccants, Krautabtötungsmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden. Unter Unkraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfindungsgemäßen Stoffe als totale oder selektive Herbizide wirken, hängt im wesentlichen von der angewendeten Menge ab.

20 25 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können z.B. bei den folgenden Pflanzen verwendet werden:

30 Dikotyle Unkräuter der Gattungen: Sinapis, Lepidium, Galium, Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Chenopodium, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia, Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Rotala, Lindernia, Lamium, Veronica, Abutilon, Emex, Datura, Viola, Galeopsis, Papaver, Centaurea, Trifolium, Ranunculus, Taraxacum.

Dikotyle Kulturen der Gattungen: Gossypium, Glycine, Beta, Daucus, Phaseolus, Pisum, Solanum, Linum, Ipomoea, Vicia, Nicotiana, Lycopersicon, Arachis, Brassica, Lactuca, Cucumis, Cucurbita.

5 Monokotyle Unkräuter der Gattungen: Echinochloa, Setaria, Panicum, Digitaria, Phleum, Poa, Festuca, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Avena, Cyperus, Sorghum, Agropyron, Cynodon, Monochoria, Fimbristylis, Sagittaria, Eleocharis, Scirpus, Paspalum, Ischaemum, Sphenoclea, Dactyloctenium, Agrostis, Alopecurus, Apera.

10 Monokotyle Kulturen der Gattungen: Oryza, Zea, Triticum, Hordeum, Avena, Secale, Sorghum, Panicum, Saccharum, Ananas, Asparagus, Allium.

Die Verwendung der erfundungsgemäßen Wirkstoffe ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.

15 Die Verbindungen eignen sich in Abhängigkeit von der Konzentration zur Totalunkrautbekämpfung z.B. auf Industrie- und Gleisanlagen und auf Wegen und Plätzen mit und ohne Baumbewuchs. Ebenso können die Verbindungen zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen, z.B. Forst, Ziergehölz-, Obst-, Wein-, Citrus-, Nuß-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen, auf Zier- und Sportrasen und Weideflächen und zur selektiven 20 Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

Die erfundungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) eignen sich insbesondere zur selektiven Bekämpfung von monokotylen und dikotylen Unkräutern in monokotylen Kulturen sowohl im Vorauflauf- als auch im Nachauflauf-Verfahren.

25 Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

30 Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven

Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln.

5 Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylool, Toluol, oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und 10 Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

15 Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material 20 wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylarylpolyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. 25 Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

30 Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvrige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalo-

cyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

5 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Herbiziden zur Unkrautbekämpfung Verwendung finden, wobei Fertigformulierungen oder Tankmischungen möglich sind.

Für die Mischungen kommen bekannte Herbizide infrage, beispielsweise Anilide, wie z.B. Diflufenican und Propanil; Arylcabsonsäuren, wie z.B. Dichlorpicolin-säure, Dicamba und Picloram; Aryloxyalkansäuren, wie z.B. 2,4-D, 2,4-DB, 2,4-10 DP, Fluroxypyr, MCPA, MCPP und Triclopyr; Aryloxy-phenoxy-alkansäureester, wie z.B. Diclofop-methyl, Fenoxaprop-ethyl, Fluazifop-butyl, Haloxyfop-methyl und Quizalofop-ethyl; Azinone, wie z.B. Chloridazon und Norflurazon; Carbamate, wie z.B. Chlorpropham, Desmedipham, Phenmedipham und Propham; Chlor-acetanilide, wie z.B. Alachlor, Acetochlor, Butachlor, Metazachlor, Metolachlor, 15 Pretilachlor und Propachlor; Dinitroaniline, wie z.B. Oryzalin, Pendimethalin und Trifluralin; Diphenylether, wie z.B. Acifluorfen, Bifenox, Fluoroglycofen, Fomesafen, Halosafen, Lactofen und Oxyfluorfen; Harnstoffe, wie z.B. Chlortoluron, Diuron, Fluometuron, Isoproturon, Linuron und Methabenzthiazuron; 20 Hydroxylamine, wie z.B. Alloxydim, Clethodim, Cycloxydim, Sethoxydim und Tralkoxydim; Imidazolinone, wie z.B. Imazethapyr, Imazamethabenz, Imazapyr und Imazaquin; Nitrile, wie z.B. Bromoxynil, Dichlobenil und Ioxynil; Oxy-acetamide, wie z.B. Mefenacet; Sulfonylharnstoffe, wie z.B. Amidosulfuron, Ben-sulfuron-methyl, Chlorimuron-ethyl, Chlorsulfuron, Cinosulfuron, Metsulfuron-25 methyl, Nicosulfuron, Primisulfuron, Pyrazosulfuron-ethyl, Thifensulfuron-methyl, Triasulfuron und Tribenuron-methyl; Thiolcarbamate, wie z.B. Butylate, Cycloate, Diallate, EPTC, Esprocarb, Molinate, Prosulfocarb, Thiobencarb und Triallate; Triazine, wie z.B. Atrazin, Cyanazin, Simazin, Simetryne, Terbutryne und Ter-butylazin; Triazinone, wie z.B. Hexazinon, Metamitron und Metribuzin; Sonstige, wie z.B. Aminotriazol, Benfuresate, Bentazone, Cinmethylin, Clomazone, 30 Clopyralid, Difenzoquat, Dithiopyr, Ethofumesate, Fluorochloridone, Glufosinate, Glyphosate, Isoxaben, Pyridate, Quinchlorac, Quinmerac, Sulphosate und Tridiphane.

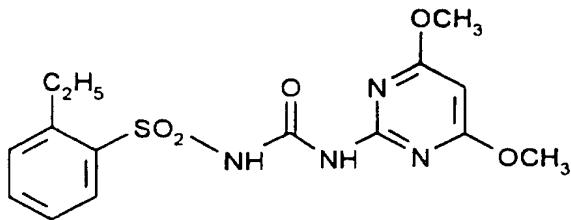
Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Fungiziden, Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Pflanzen-nährstoffen und Bodenstruktur-verbesserungsmitteln ist möglich.

5 Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, Pulver, Pasten und Granulate angewandt werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Spritzen, Sprühen, Streuen.

10 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können sowohl vor als auch nach dem Auf-laufen der Pflanzen appliziert werden. Sie können auch vor der Saat in den Boden eingearbeitet werden.

15 Die angewandte Wirkstoffmenge kann in einem größeren Bereich schwanken. Sie hängt im wesentlichen von der Art des gewünschten Effektes ab. Im allgemeinen liegen die Aufwandmengen zwischen 1 g und 10 kg Wirkstoff pro Hektar Boden-fläche, vorzugsweise zwischen 5 g und 5 kg pro ha.

Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor.

**Herstellungsbeispiele:****Beispiel 1**

(Verfahren b)

5 8,0 g (0,02 Mol) 2-Ethyl-benzolsulfonamid werden portionsweise unter Rühren zu einer Mischung aus 3,7 g (0,02 Mol) N,N-Bis-phenoxy carbonyl-2-amino-4,6-dimethoxy-pyrimidin, 5 g Kalium-t-butylat und 80 ml Acetonitril gegeben, die Reaktionsmischung wird ca. 3 Stunden bei 20°C bis 35°C gerührt und dann im Wasserstrahlvakuum eingeengt. Der Rückstand wird mit jeweils ca. 5 ml Wasser, 10 2N-Salzsäure und Ethanol verrührt und das kristalline Produkt dann durch Absaugen isoliert.

Man erhält 5,9 g (81 % der Theorie) N-(2-Ethyl-phenylsulfonyl)-N'-(4,6-dimethoxy-2-pyrimidinyl)-harnstoff vom Schmelzpunkt 155°C.

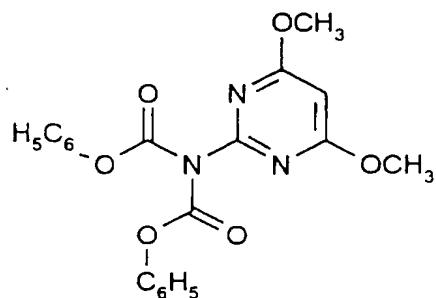
15 Analog Herstellungsbeispiel 1 sowie entsprechend der allgemeinen Beschreibung der erfundungsgemäßen Herstellungsverfahren können beispielsweise auch die folgenden Verbindungen der Formel (I) hergestellt werden:

**Beispiel 2**

N-(2-n-Propyl-phenylsulfonyl)-N'-(4,6-dimethoxy-2-pyrimidinyl)-harnstoff vom Schmelzpunkt 164°C und

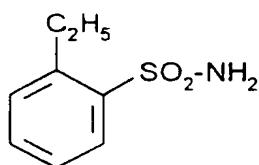
20 **Beispiel 3**

N-(2-i-Propyl-phenylsulfonyl)-N'-(4,6-dimethoxy-2-pyrimidinyl)-harnstoff vom Schmelzpunkt 181°C.

Ausgangsstoffe der Formel (IV):Beispiel (IV-1)

5 70 g (0,45 Mol) Chlorameisensäure-phenylester werden zu einer Mischung aus  
 31 g (0,20 Mol) 2-Amino-4,6-dimethoxy-pyrimidin und 100 ml Pyridin gegeben,  
 die Reaktionsmischung wird ca. 15 Stunden bei 20°C bis 50°C gerührt und an-  
 schließend im Wasserstrahlvakuum eingeengt. Der Rückstand wird in Wasser auf-  
 genommen, mit 2N-Salzsäure angesäuert und abgesaugt.

10 Man erhält 25,3 g (32% der Theorie) N,N-Bis-phenoxy carbonyl-2-amino-4,6-  
 dimethoxy-pyrimidin vom Schmelzpunkt 143°C.

Ausgangsstoffe der Formel (V):Beispiel (V-1)

15 Eine Lösung von 28 g (0,137 Mol) 2-Ethyl-benzolsulfochlorid in 50 ml Petrolether  
 wird zu 100 ml Ammoniakwasser gegeben und die Mischung wird ca. 60 Minuten  
 bei Raumtemperatur (ca. 20°C) gerührt. Das kristallin angefallene Produkt wird  
 dann durch Absaugen isoliert.

Man erhält 18 g (71% der Theorie) 2-Ethyl-benzolsulfonamid vom Schmelzpunkt  
 128°C.

**Anwendungsbeispiele:****Beispiel A****Pre-emergence-Test**

5      Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton  
5      Emulgator:      1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

10     Samen der Testpflanzen werden in normalen Boden ausgesät. Nach ca. 24 Stunden wird der Boden mit der Wirkstoffzubereitung begossen. Dabei hält man die Wassermenge pro Flächeneinheit zweckmäßigerweise konstant. Die Wirkstoffkonzentration in der Zubereitung spielt keine Rolle, entscheidend ist nur die Aufwandsmenge des Wirkstoffs pro Flächeneinheit.

15     Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle.  
Es bedeuten:

0 %	= keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)
100 %	= totale Vernichtung

20     In diesem Test zeigen beispielsweise die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen starke Wirkung gegen Unkräuter (vgl. Tabelle A).

"ai." = active ingredient = Wirkstoff

Tabelle A: Pre-emergence-Test/Gewächshaus

Wirkstoff	Pre-emergence-Test/Gewächshaus	Aufwandmenge (g ai/ha)	Alopecurus	Bromus	Amaranthus	Galinsoga	Matricaria
	(1)	125	95	95	100	95	
	(3)	125	100	95	95	100	95
	(2)	125	95	90	95	100	95

**Beispiel B****Post-emergence-Test**

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

10 Mit der Wirkstoffzubereitung spritzt man Testpflanzen, welche eine Höhe von 5 - 15 cm haben, so daß die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen pro Flächeneinheit ausgebracht werden. Die Konzentration der Spritzbrühe wird so gewählt, daß in 1000 l Wasser/ha die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen ausgebracht werden.

Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle.

15 Es bedeuten:

0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)

100 % = totale Vernichtung

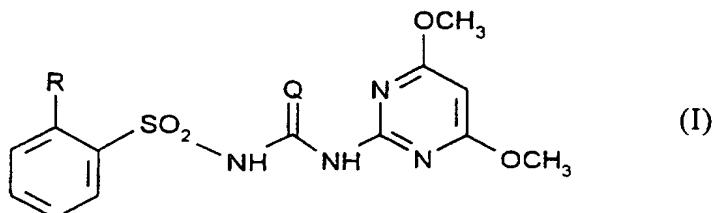
20 In diesem Test zeigen beispielsweise die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen bei guter Verträglichkeit gegenüber Kulturpflanzen, wie z.B. Weizen, sehr starke Wirkung gegen Unkräuter (vgl. Tabelle B).

**Tabelle B:** Post-emergence-Test/Gewächshaus

Wirkstoff	Aufwandmenge (g ai./ha)	Weizen	Echinochloa	Amaranthus	Ipomoea	Polygonum
	(1)	60	5	95	100	95
	(3)	60	-	70	100	90
	(2)	60	10	80	100	95

**Patentansprüche**

1. N-(2-Alkyl-phenylsulfonyl)-N'-(4,6-dimethoxy-2-pyrimidinyl)-(thio)harnstoffe der Formel (I),



5

in welcher

Q für Sauerstoff oder Schwefel steht und

R für Ethyl, n-Propyl oder i-Propyl steht,

sowie Salze von Verbindungen der Formel (I).

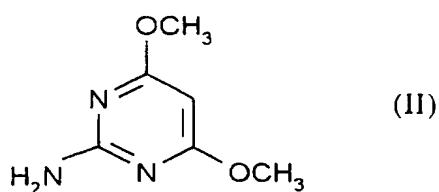
2. Die Lithium-, Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calcium-, Ammonium-, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-ammonium-, Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)-ammonium-, Tri-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)-ammonium-, Tetra-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)-ammonium-, Tri-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)-sulfonium-, C<sub>5</sub>- oder C<sub>6</sub>-Cycloalkyl-ammonium- und Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alkyl)-benzyl-ammonium-Salze von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1.

10

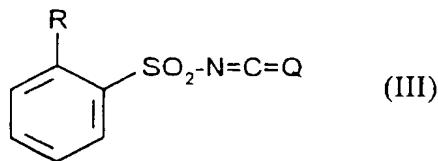
15

3. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) und deren Salzen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man

(a) 2-Amino-4,6-dimethoxy-pyrimidin der Formel (II)



mit 2-Alkyl-phenylsulfonyl-iso(thio)cyanaten der allgemeinen Formel (III)



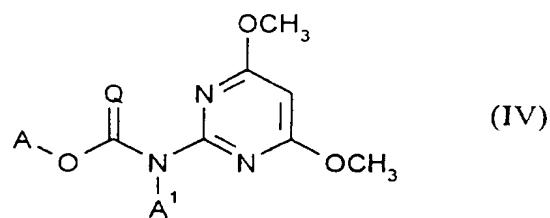
in welcher

Q und R die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,

5 gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls  
in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

oder daß man

(b) substituierte Aminopyrimidine der allgemeinen Formel (IV)



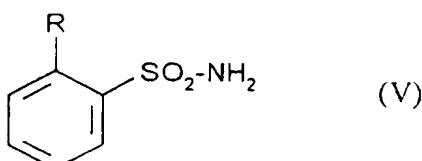
in welcher

10 Q die oben angegebene Bedeutung hat,

A für Alkyl, Aryl oder Arylalkyl steht und

A<sup>1</sup> für Wasserstoff oder die Gruppierung -C(Q)-O-A steht,

mit 2-Alkyl-benzolsulfonamiden der allgemeinen Formel (V)



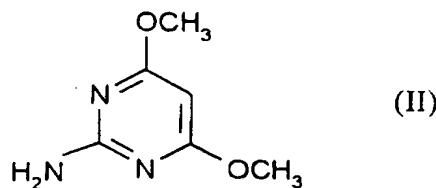
in welcher

R die oben angegebene Bedeutung hat,

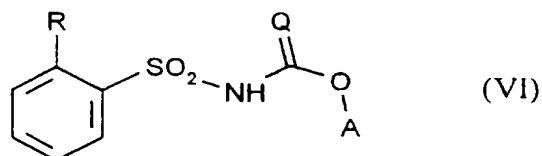
gegebenenfalls in Gegenwart von Reaktionshilfsmitteln und/oder Verdünnungsmitteln umsetzt,

5 oder daß man

(c) 2-Amino-4,6-dimethoxy-pyrimidin der Formel (II)



mit substituierten 2-Alkyl-benzolsulfonamiden der allgemeinen Formel (VI)



10 in welcher

A, Q und R die oben angegebene Bedeutung haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

15 und gegebenenfalls die nach den Verfahren (a), (b) und (c) erhaltenen Verbindungen der Formel (I) nach üblichen Methoden in Salze überführt.

4. Herbizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel (I) oder einem ihrer Salze gemäß Anspruch 1.

5. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) oder deren Salzen gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwachstum.
6. Verfahren zur Bekämpfung von Unkräutern, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der allgemeinen Formel (I) oder deren Salze gemäß Anspruch 1 auf die Unkräuter oder ihren Lebensraum einwirken läßt.
- 10 7. Verfahren zur Herstellung von herbiziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der allgemeinen Formel (I) oder deren Salze gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 97/01814

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 C07D239/46 A01N47/36

**According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC**

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 057 546 A (DU PONT) 11 August 1982 cited in the application see the whole document ---	1-7
X	US 4 169 719 A (LEVITT GEORGE) 2 October 1979 * see col.11, table I-B,5.comp.; col.15/16 table III-A, 11.Verb.; Sp.65/66,table V-H,1.Verb. * see the whole document ---	1-7
X	EP 0 165 653 A (DU PONT) 27 December 1985 cited in the application * see page 16, table I, Z.16,19; page 18,Z.21 * see the whole document ---	1-7

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search

9 July 1997

Date of mailing of the international search report

25.07.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Stellmach, J

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 97/01814

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 161 905 A (DU PONT) 21 November 1985 cited in the application * see page 27, table I, comp. 1-4 * see the whole document ---	1-7
Y	EP 0 125 205 A (CIBA GEIGY AG) 14 November 1984 * see page 29, ex.2.61,2.69; S.27, ex. 2.3,2.17; page 30, ex.2.89 * see the whole document ---	1-7
Y	EP 0 001 514 A (DU PONT) 18 April 1979 cited in the application see the whole document -----	1-7

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/01814

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0057546 A	11-08-82	AU 7980582 A		05-08-82
		BR 8200353 A		23-11-82
		JP 57146764 A		10-09-82
<hr/>				
US 4169719 A	02-10-79	AR 220103 A		15-10-80
		AR 221326 A		30-01-81
		AT 357359 B		10-07-80
		AU 511370 B		14-08-80
		AU 2406577 A		12-10-78
		AU 510056 B		05-06-80
		AU 2406677 A		12-10-78
		BE 853374 A		07-10-77
		BG 28405 A		15-04-80
		BG 28406 A		15-04-80
		BG 27720 A		12-12-79
		BG 28552 A		15-05-80
		BR 7702159 A		08-11-77
		BR 7702160 A		02-05-78
		CA 1082189 A		22-07-80
		CH 632643 A		29-10-82
		CS 208101 B		31-08-81
		CY 1139 A		07-05-82
		DE 2715786 A		13-10-77
		EG 12883 A		31-07-80
		FR 2403337 A		13-04-79
		GB 1561120 A		13-02-80
		GB 1560918 A		13-02-80
		JP 1426354 C		25-02-88
		JP 52122384 A		14-10-77
		JP 62036029 B		05-08-87
		KE 3188 A		02-04-82
		LU 77081 A		01-12-77
		NL 7703809 A		11-10-77
		OA 5625 A		30-04-81
		SE 436742 B		21-01-85
		SE 7704035 A		08-10-77
		SU 860675 A		30-08-81
		SU 860676 A		30-08-81
		SU 1435141 A		30-10-88
		US 4127405 A		28-11-78

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 97/01814

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4169719 A		US 4120691 A ZA 7701429 A ZA 7702125 A	17-10-78 22-02-78 29-03-78
EP 0165653 A	27-12-85	US 4609398 A AU 585761 B AU 3946585 A CA 1222759 A JP 60208968 A US 4704159 A	02-09-86 22-06-89 12-09-85 09-06-87 21-10-85 03-11-87
EP 0161905 A	21-11-85	US 4612035 A US 4659361 A AU 4208885 A CA 1229086 A	16-09-86 21-04-87 14-11-85 10-11-87
EP 0125205 A	14-11-84	JP 59205369 A	20-11-84
EP 0001514 A	18-04-79	US 4257802 A BR 7806556 A CA 1094067 A GB 2006767 A,B JP 54061186 A US 4339266 A US 4655822 A	24-03-81 02-05-79 20-01-81 10-05-79 17-05-79 13-07-82 07-04-87

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/01814

A. Klassifizierung des Anmeldungsgegenstandes  
IPK 6 C07D239/46 A01N47/36

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 057 546 A (DU PONT) 11.August 1982 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-7
X	US 4 169 719 A (LEVITT GEORGE) 2.Oktober 1979 * siehe Sp.11,table I-B,5.Verb.; Sp.15/16, table III-A, 11.Verb.; Sp.65/66,table V-H,1.Verb. * siehe das ganze Dokument ---	1-7
X	EP 0 165 653 A (DU PONT) 27.Dezember 1985 in der Anmeldung erwähnt * siehe Seite 16,table I, Z.16,19; Seite 18,Z.21 * siehe das ganze Dokument ---	1-7

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*' A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*' E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*' L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*' O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*' P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- \*' T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*' X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*' Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*' &' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

9.Juli 1997

25.07.97

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Stellmach, J

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/01814

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 161 905 A (DU PONT) 21.November 1985 in der Anmeldung erwähnt * siehe Seite 27, table I, Verb. 1-4 * siehe das ganze Dokument ---	1-7
Y	EP 0 125 205 A (CIBA GEIGY AG) 14.November 1984 * siehe Seite 29, Beisp.2.61,2.69; S.27, Beisp.2.3,2.17; Seite 30, Beisp.2.89 * siehe das ganze Dokument ---	1-7
Y	EP 0 001 514 A (DU PONT) 18.April 1979 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument -----	1-7

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/01814

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0057546 A	11-08-82	AU	7980582 A	05-08-82
		BR	8200353 A	23-11-82
		JP	57146764 A	10-09-82
-----	-----	-----	-----	-----
US 4169719 A	02-10-79	AR	220103 A	15-10-80
		AR	221326 A	30-01-81
		AT	357359 B	10-07-80
		AU	511370 B	14-08-80
		AU	2406577 A	12-10-78
		AU	510056 B	05-06-80
		AU	2406677 A	12-10-78
		BE	853374 A	07-10-77
		BG	28405 A	15-04-80
		BG	28406 A	15-04-80
		BG	27720 A	12-12-79
		BG	28552 A	15-05-80
		BR	7702159 A	08-11-77
		BR	7702160 A	02-05-78
		CA	1082189 A	22-07-80
		CH	632643 A	29-10-82
		CS	208101 B	31-08-81
		CY	1139 A	07-05-82
		DE	2715786 A	13-10-77
		EG	12883 A	31-07-80
		FR	2403337 A	13-04-79
		GB	1561120 A	13-02-80
		GB	1560918 A	13-02-80
		JP	1426354 C	25-02-88
		JP	52122384 A	14-10-77
		JP	62036029 B	05-08-87
		KE	3188 A	02-04-82
		LU	77081 A	01-12-77
		NL	7703809 A	11-10-77
		OA	5625 A	30-04-81
		SE	436742 B	21-01-85
		SE	7704035 A	08-10-77
		SU	860675 A	30-08-81
		SU	860676 A	30-08-81
		SU	1435141 A	30-10-88
		US	4127405 A	28-11-78

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/01814

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4169719 A		US 4120691 A ZA 7701429 A ZA 7702125 A	17-10-78 22-02-78 29-03-78
EP 0165653 A	27-12-85	US 4609398 A AU 585761 B AU 3946585 A CA 1222759 A JP 60208968 A US 4704159 A	02-09-86 22-06-89 12-09-85 09-06-87 21-10-85 03-11-87
EP 0161905 A	21-11-85	US 4612035 A US 4659361 A AU 4208885 A CA 1229086 A	16-09-86 21-04-87 14-11-85 10-11-87
EP 0125205 A	14-11-84	JP 59205369 A	20-11-84
EP 0001514 A	18-04-79	US 4257802 A BR 7806556 A CA 1094067 A GB 2006767 A, B JP 54061186 A US 4339266 A US 4655822 A	24-03-81 02-05-79 20-01-81 10-05-79 17-05-79 13-07-82 07-04-87

